

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-255612

(P2003-255612A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl.⁷G 0 3 G 9/087
9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テーマコード(参考)

2 H 0 0 5

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-381090(P2002-381090)

(22) 出願日 平成14年12月27日 (2002.12.27)

(31) 優先権主張番号 特願2001-397082(P2001-397082)

(32) 優先日 平成13年12月27日 (2001.12.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006150

京セラミタ株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 松岡 洋子

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ

ミタ株式会 社内

(72) 発明者 谷田 啓一

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ

ミタ株式会 社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA21 CA04 DA06 DA10

EA03 EA06 EA07 FB02

(54) 【発明の名称】 フルカラー用トナー

(57) 【要約】

【課題】適度な光沢を得つつ、定着装置にオイル塗布を行わなくてもオフセットや紙の巻き付きが発生しないフルカラー用トナーを提供すること。

【解決手段】フルカラー用トナーにおいて、結着樹脂にスチレン-アクリル系樹脂を用い、GPCにより測定されるトナーの分子量分布において、少なくとも一つのピークを有し、分子量 $6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域に主成分のピークを有し、かつ分子量が 1×10^3 以下の成分のトナー全体に占める割合が10重量%以下であり、分子量が 2×10^3 以上の成分のトナー全体に占める割合が7重量%以下であり、重量平均分子量をMw、数平均分子量をMnとしたとき、 Mw/Mn の値が $2 \leq Mw/Mn \leq 1.5$ であり、トナーの軟化点を T_m (°C) とし、トナーのDSC曲線で、離型剤に相当する昇温時の吸熱ピークのピーク温度を W_p (°C) とすると、 $10 \leq T_m - W_p \leq 60$ であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂と着色剤とを有するフルカラー用トナーにおいて、
結着樹脂としてスチレン-アクリル系樹脂を用い、GPCにより測定されるトナーの（重量平均）分子量分布において、少なくとも一つのピークを有し、分子量 $6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域にメイン・ピークを有し、かつ分子量が 1×10^3 以下の成分のトナー全体に占める割合が 10 重量%以下であり、分子量が 2×10^3 以上の成分のトナー全体に占める割合が 7 重量%以下であり、重量平均分子量を M_w 、数平均分子量を M_n としたとき、 M_w/M_n の値が $2 \leq M_w/M_n \leq 15$ であり、トナーの軟化点を T_m (°C) とし、トナーの示差走査熱量計により測定される DSC 曲線で、離型剤に相当する昇温時の吸熱ピークのピーク温度を W_p (°C) とすると、 $10 \leq T_m - W_p \leq 60$ であることを特徴とするフルカラー用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法等のフルカラー用トナーに関し、より詳しくは結着樹脂としてスチレン-アクリル系樹脂を用いたフルカラー用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、複写機、プリンタ等の電子写真法による画像形成装置では、従来の黒色トナーのみを使用したモノクロ画像に加え、イエロー、マゼンタ、シアンの 3 原色のカラー用トナーを使用し、更にはそれらカラー用トナー及び黒色トナーを適宜重ね合わせることでより多彩な色再現を可能とするフルカラー複写機、フルカラープリンタ等が市場でも多く見られる。上記装置において作成されたフルカラー画像はてかりのある光沢度の高いものが多い。

【0003】一方、熱効率が高く、使用温度が $160 \sim 200^\circ\text{C}$ と比較的低く安全性に優れ、また装置の小型化が図れること等から、定着装置としてローラ定着方式が低速機から高速機に亘る画像形成装置において従来から広く採用されている。このローラ定着方式は一般に、圧接させたヒータ内蔵上・下定着ローラの間に転写紙を通し、転写紙が上・下定着ローラを通過する間にトナーを転写紙上に熔融固着させるものである。光沢度は上記した定着温度によって変わってくるものである。

【0004】最近では、ビジネスユースにおいて、フルカラー画像として光沢度の高いものではなく、適度な光沢を有する中光沢画像が求められてきている。中光沢画像の特徴は文字が見やすく、画像のてかり、ぎらつき感を抑えた点である。また、エネルギーの低減等の要望からより低い定着温度で定着できるトナーも望まれてきている。

【0005】これまで、結着樹脂としてポリエステル樹

脂を用いたフルカラー用トナーでは、上記した中光沢画像が得られるようなものが開発されてきている。一方、環境安定性やコストの観点から結着樹脂としてスチレン-アクリル系樹脂を使用してフルカラー用トナーを作製することも考えられる（例えば特許文献 1）。

【0006】

【特許文献 1】特開平 11-24307 号公報。

【0007】しかしながら、従来使用されてきたスチレン-アクリル系樹脂を使用してフルカラー用トナーを作製した場合、低い光沢しか得ることができず、所望の中光沢画像が得られない。さらに、定着ローラにトナーが付着するといういわゆるオフセットが発生してしまう。

【0008】また、装置の小型・軽量化およびオイル塗布による複写画像への加筆性の悪さなどの点から、定着装置の加熱ローラに塗布するオイル量を低減したり、あるいは加熱ローラにオイルをまったく塗布しない、いわゆるオイルレス定着装置の使用が近年望まれるようになってきている。このようなオイルレス定着装置を使用した場合、オイル塗布している定着装置と比較してオフセットがより発生しやすくなる。さらに、トナーと定着ローラの分離（離型）性能が悪くなることから定着ローラに紙が巻き付いてしまうという問題も発生する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は結着樹脂としてスチレン-アクリル系樹脂を使用し、適度な光沢を得つつ、定着装置にオイル塗布を行わなくてもオフセットや紙の巻き付きが発生しないフルカラー用トナーを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも結着樹脂と着色剤とを有するフルカラー用トナーにおいて、結着樹脂としてスチレン-アクリル系樹脂を用い、GPCにより測定されるトナーの（重量平均）分子量分布において、少なくとも一つのピークを有し、分子量 $6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域にメイン・ピークを有し、かつ分子量が 1×10^3 以下の成分のトナー全体に占める割合が 10 重量%以下であり、分子量が 2×10^3 以上の成分のトナー全体に占める割合が 7 重量%以下であり、重量平均分子量を M_w 、数平均分子量を M_n としたとき、 M_w/M_n の値が $2 \leq M_w/M_n \leq 15$ であり、トナーの軟化点を T_m (°C) とし、トナーの示差走査熱量計により測定される DSC 曲線で、離型剤に相当する昇温時の吸熱ピークのピーク温度を W_p (°C) とすると、 $10 \leq T_m - W_p \leq 60$ であることを特徴とするフルカラー用トナーが提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】これまで検討されてきたスチレン-アクリル系樹脂を使用したフルカラー用トナーでは光沢度の低い画像しか得られなかった。これに対し、ビジ

ネスユースで望まれている中光沢画像を得るためにはトナーの分子量が大きく関わると考えられる。トナーの分子量を低くすればトナーの粘性を下げることができ、中光沢画像が得られるのではないかと考えられるが、単に分子量を低くしても中光沢画像を得ることができず、しかもオフセットが発生することがあった。また、これまで中光沢画像を得ることができた結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用したフルカラー用トナーの特性をそのままスチレン-アクリル系樹脂に適用しても同様の性能を得ることができなかった。しかも、定着装置にオイル塗布を行わない場合には、オフセットや定着ローラへの紙の巻き付きを防止することができなかった。

【0012】そこで本発明者等は、トナーの分子量分布における分布度合やピーク位置によって中光沢画像を得られるのではないかと鋭意検討を重ねた結果、特定の範囲に最も面積の大きいピークが存在し、トナーの分子量分布がブロード（トナー粒子が存在する分子量幅が広範囲なもの）であるかシャープ（トナー粒子が存在する分子量幅が比較的狭いもの）であるかなど特定の分布にし、特定の離型剤を使用することによって、中光沢画像を得つつ、定着装置にオイル塗布を行わない場合でも、オフセットや紙の巻き付きが発生しないトナーを得ることができることを見出した。しかも、定着可能かつ良好な画像が得られる温度幅を従来より広くすることができたのである。また、これらのことにより、様々な機械仕様に対応可能となった

【0013】本発明のトナーは、粉碎分級法、熔融造粒法、スプレー造粒法、懸濁・乳化重合法等のそれ自体公知の方法で製造し得るが、製造設備や生産性などの点から粉碎分級法が好適に使用できる。かかる粉碎分級法では、結着樹脂及び着色剤、必要により磁性粉や電荷制御剤、離型剤などのトナー組成物をヘンシェルミキサーやV型混合機などで前混合した後、二軸押出機などの熔融混練装置を用いて熔融混練する。この熔融混練物を冷却した後、粗粉碎・微粉碎し、必要によりその後分級して、所定の粒度分布を有するトナー粒子とする。そして必要によりこのトナー粒子の表面を表面処理剤で処理しトナーとする。高品質の画像を得るためには、前記トナーの体積中心粒径は5.0～12.0 μ mの範囲であるのが好ましい。

【0014】本発明の結着樹脂では、スチレン-アクリル系樹脂が使用される。スチレン-アクリル樹脂の基体となる単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-クロルスチレン、ヒドロキシスチレン等のスチレン誘導体；メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、メト

キシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを挙げることができる。

【0015】上記各種単量体の混合物は、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等任意の方法で重合し、本発明で使用する結着樹脂とすることができる。かかる重合に際し、使用できる重合開始剤としては過酸化アセチル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等の公知の重合開始剤を使用することができる。これら重合開始剤は単量体総重量に対して0.1～15重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0016】本発明において、トナーの分子量分布はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて以下のようにして測定される。また測定に用いるGPC装置は、東ソー製のHLC-8220GPCであり、カラムは東ソー製のTFKgel GMHx1（2連）を用いる。トナー100mgとTHF（テトラヒドロフラン）20mlとを混合し、均一に溶解するまでボールミルなどで攪拌する。その後、遠心分離器にて分離した上澄み液をGPCの試料とする。試料中のトナー濃度は、1～10mg/mlが好ましい。

【0017】測定においてはTHFを溶媒として、GPC装置のカラムを40℃で安定化させた後、この温度でカラムに毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l（濃度2mg/ml）注入して測定する。試料の有する分子量分布は、数種の単分散ポリスチレン標準試料を用いて作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出される。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、分子量500～100万のポリスチレンなどを用い得る。カラムとしては、スチレン-ジビニルベンゼン系のポリマー系カラムなども用いることができる。

【0018】本発明におけるピークとは極大値又は肩のことである。ここで、本発明における主成分のピークについて、図1を用いて説明する。図1はGPCにより測定された分子量分布図の一例である。この分子量分布図における曲線の極小値及び肩から下へ直線を引く。そうした直線と直線の間の部分をピーク面積もしくは肩の面積とする。図1では1～6の数字の部分がそれぞれのビ

ーク面積もしくは肩の面積である。本発明では、この面積が最も大きいもののピークを主成分のピークとした。つまり、図1では4におけるピークXが主成分のピークとなる。この例はピークについての説明のための例示であり、4のピークの分子量は約4000であって、本発明の請求の範囲に該当するものではない。

【0019】主成分のピークがあまり高分子領域に存在すると、定着温度が低い場合、トナーが溶け難くなり溶けたトナーと溶けなかったトナーとで付着力が弱まり、いわゆるコールドオフセットが発生してしまう。また、弾性が強いことから定着画像の表面が粗くなり、画像の光沢度が低くなってしまふ。逆に、主成分のピークがあまり低分子領域に存在すると、定着温度が高い場合、トナーの弾性が弱くなり、トナー間の付着力が弱まって、いわゆるホットオフセットが発生してしまう。また、トナーの弾性が弱くなると定着時に定着ローラにトナーがより押しつぶされやすくなり定着画像の表面が平滑になり、画像の光沢度が高くなりすぎてしまふ。

【0020】また、主成分のピークが存在する分子領域が適当な範囲にあったとしても、それだけでは中光沢画像を得つつ定着温度が高温でも低温でもオフセットしない範囲を広げることとはできない。主成分のピークが適当な分子領域に存在したとしても、それよりも低分子領域や高分子領域にあまり多くのトナー粒子が存在してしまうと、定着温度が低温でも高温でも溶け難くなってオフセットが発生しやすくなり、定着可能な温度幅が狭くなってしまふ。上記のような見地を得た発明者らは実験を重ねた結果、少なくとも一つのピークを有し、トナーが分子量 $6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域に主成分のピークを有し、かつ分子量が 1×10^3 以下の成分のトナー全体に占める割合が10重量%以下であり、分子量が 2×10^3 以上の成分のトナー全体に占める割合が7重量%以下であり、重量平均分子量をMw、数平均分子量をMnとしたとき、 Mw/Mn の値が $2 \leq Mw/Mn \leq 15$ とし、後述するような離型剤を使用したときに、中光沢画像を得つつ所望の定着可能な温度幅を得ることができた。

【0021】トナーの主成分のピークが分子量 $6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域よりも低い領域にあった場合、光沢度が高くなり過ぎたり、ホットオフセットが発生する。トナーの主成分のピークが分子量 $6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域よりも高い領域にあると、光沢度が低くなり過ぎたり、コールドオフセットが発生する。分子量が 1×10^3 以下の成分のトナー全体に占める割合が10重量%を超えると、ホットオフセットが発生し、分子量が 2×10^3 以上の成分のトナー全体に占める割合が7重量%を超えると、コールドオフセットが発生する。また、 Mw/Mn の値が2より小さいと、ホットオフセットが発生する。 Mw/Mn の値が15より大きいと、コールドオフセットが発生する。

【0022】本発明におけるトナーの分子量分布は、結着樹脂としてのスチレン-アクリル系樹脂の分子量分布を基本となる単量体の分子量で調整したり、トナーを作製する段階の熔融混練の段階で、温度や混練条件を調整するなどによって得ることができる。

【0023】使用する結着樹脂はガラス転移温度が $55 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲のものが好ましい。ガラス転移温度が 55°C 未満の場合、現像装置やトナーカートリッジ内で固まるおそれがあり、他方 65°C を超える場合、紙などの被転写物にトナーが十分に定着しないことがあるからである。

【0024】本発明では下記の離型剤が使用される。従来公知のワックス、例えば、パラフィンワックス、石油系ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスや、モンタンワックス、カルナバワックス、蜜蝋、木蝋などが使用される。これらの離型剤は、トナーの軟化点を T_m ($^\circ\text{C}$) とし、トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線で、離型剤に相当する昇温時の吸熱ピークのピーク温度を W_p ($^\circ\text{C}$) とすると、 $10 \leq T_m - W_p \leq 60$ を満たすように含有させることが必要である。オイル量を低減したりあるいはオイルを全く塗布しない定着装置の場合、トナー中の離型剤が定着ローラとトナー層の間にしみ出し、離型性を良好にする。

【0025】 $T_m - W_p$ が 10°C より小さいと、離型剤が溶け出すより前にトナーが溶融して定着ローラに付着してしまい、良好な離型性が得られない。更に、画像表面が乱れ光沢が損なわれたり、オフセットが発生したりする。当然、離型剤のピーク温度の方がトナーの融点より大きい場合も同様の問題がより顕著に発生する。 $T_m - W_p$ が 60°C より大きいと、離型剤が溶け出すのが早すぎて、トナーが溶融する温度での離型性が低下してしまふ。これによりホットオフセットが発生しやすくなる。これら離型剤は、融点が 50 乃至 140°C 、特に 70 乃至 120°C であるのが好ましい。また、これらの離型剤の含有量は、通常、結着樹脂成分100重量部当たり、1乃至20重量部、特に、3乃至10重量部であることが好ましい。

【0026】本発明におけるDSC測定では、TAインスツルメント社製のDSC2920MDSCを用いる。測定方法はASTMD3418-82に準じて行なう。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、2度目の昇温時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0027】上記のように本発明では、特定のスチレン-アクリル樹脂と特定の離型剤とを使用することによって、中光沢画像を得つつ、オフセットや紙の巻き付きが効果的に防止される。

【0028】結着樹脂中に含有させる着色剤としては、

例えば下記のものがある。

ブラックトナー用着色剤：カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブブラック、アニリンブラック等。

イエロートナー用着色剤：C. I. ビグメントイエロー 1、C. I. ビグメントイエロー 5、C. I. ビグメントイエロー 12、C. I. ビグメントイエロー 15、C. I. ビグメントイエロー 17、C. I. ビグメントイエロー 180、C. I. ビグメントイエロー 74、C. I. ビグメントイエロー 4、C. I. ビグメントイエロー 81、C. I. ビグメントイエロー 97、C. I. ビグメントイエロー 93 等のアゾ系顔料；黄色酸化鉄、黄土などの無機系顔料；C. I. アシッドイエロー 1 等のニトロ系染料；C. I. ソルベントイエロー 2、C. I. ソルベントイエロー 6、C. I. ソルベントイエロー 14、C. I. ソルベントイエロー 15、C. I. ソルベントイエロー 19、C. I. ソルベントイエロー 21 等の油性染料等。

マゼンタトナー用着色剤：C. I. ビグメントレッド 49、C. I. ビグメントレッド 57、C. I. ビグメントレッド 81、C. I. ビグメントレッド 122、C. I. ビグメントレッド 184、C. I. ビグメントレッド 238、C. I. ソルベントレッド 19、C. I. ソルベントレッド 49、C. I. ソルベントレッド 52、C. I. ベーシックレッド 10、C. I. ディスパーズレッド 15 等。

シアントナー用着色剤：C. I. ビグメントブルー 15、C. I. ビグメントブルー 16、C. I. ソルベントブルー 55、C. I. ソルベントブルー 70、C. I. ダイレクトブルー 25、C. I. ダイレクトブルー 86 等。

上述した着色剤は、定着樹脂 100 重量部当り、2 乃至 20 重量部、特に 4 乃至 15 重量部の量で使用される。

【0029】また、必要に応じて電荷制御剤を含有させることができる。電荷制御剤としては、これまで公知の電荷制御剤を使用でき、例えば正帯電性電荷制御剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、カルボキシル基含有脂肪酸変性ニグロシン染料、四級アンモニウム塩、アミン系化合物、有機金属化合物等を使用でき、負帯電性電荷制御剤としては、オキシカルボン酸の金属錯体、アゾ化合物の金属錯体、金属錯塩染料やサリチル酸誘導体等を使用できる。

【0030】また、必要に応じて離型剤を含有させることができる。離型剤としては、従来公知のワックス、例えば、パラフィンワックス、石油系ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪酸炭化水素系ワックスや、モンタンワックス、カルナバワックス、蜜蝋、木蝋などが使用される。これら離型剤は、融点が 50 乃至 140 °C、特に 70 乃至 120 °C であるのが好ましい。また、これらの離型剤の含有量は、通常、結着樹脂成分 100

重量部当たり、1 乃至 20 重量部、特に、3 乃至 10 重量部であることが好ましい。

【0031】また、必要に応じて表面処理剤を使用することができる。表面処理剤としては、トナーの帯電制御性や流動性などを調整するために、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等の無機微粉末；ポリメチルメタクリレート等の有機微粉末；ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等を挙げることができる。これらの 1 種又は 2 種以上を併用することができる。表面処理剤の添加量は、トナー粒子当たり 0.1 ~ 2.0 wt % の範囲が好ましい。当該表面処理剤とトナー粒子との混合は、例えばヘンシェルミキサー、V 型混合機、ターブラミキサー、ハイブリタイザー等を用いて行うことができる。

【0032】本発明のトナーは一成分系現像剤又は二成分系現像剤として用いることができる。二成分系現像剤として用いる場合に使用するキャリアに限定はなく、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性体金属及びそれらの合金、あるいは希土類を含有する合金類、ヘマタイト、マグネタイト、マンガン-亜鉛系フェライト、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガン-マグネシウム系フェライト、リチウム系フェライトなどのソフトフェライト、銅-亜鉛系フェライト等の鉄系酸化物及びそれらの混合物等の磁性体材料を焼結及びアトマイズ等を行うことによって製造した磁性体粒子、及び当該磁性体粒子の表面を樹脂被覆したものを使用することができる。

【0033】キャリアの粒子径は、一般に電子顕微鏡法による粒径で表して 30 ~ 200 μm、特に 40 ~ 150 μm のものが好ましい。またキャリアの見掛け密度は、磁性材料を主体とする場合は磁性体の組成や表面構造等によっても相違するが、一般に 2.4 ~ 3.0 g/cm³ の範囲が好ましい。

【0034】本発明における中光沢画像としては、グロスメータ（日本電色製 PG-1M）を用い、視野角 60 度で測定した値を光沢度としたとき、7 ~ 20 が望まれる。

【0035】

【実施例】結着樹脂の製造例 1

スチレン 70 重量部、アクリル酸ブチル 30 重量部からなるモノマー溶液を、重合開始剤である V-65（2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、和光純薬製）6 重量部と溶媒としてのトルエン 200 重量部が入っている溶液中（コンデンサーを具備し、トルエンを還流）に 3 時間かけて滴下し、滴下後 60 °C に保った状態で 12 時間重合した後、トルエンを減圧蒸留して除去し、表 1 記載の実施例 1 のトナー用の結着樹脂 No. 1 を得た。

【0036】結着樹脂の製造例 2

重合開始剤を V59（2, 2'-アゾビス-（2-ジメチルバレロニトリル）、和光純薬製）8 重量部とし、重

10

20

30

40

50

合開始温度を40℃とし、1時間当たり4℃昇温させながら12時間重合反応を行った以外は製造例1と同様にして表1記載の実施例2のトナー用の結着樹脂No. 2を得た。

【0037】結着樹脂の製造例3

重合開始剤をV65(2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、和光純薬製)7重量部とした以外は製造例1と同様にして表1記載の実施例3のトナー用の結着樹脂No. 3を得た。

【0038】結着樹脂の製造例4

重合開始剤をV65を2重量部、V70(2, 2'-アゾビス(2-ジメチルバレロニトリル)、和光純薬製)2重量部を混合した混合物とした以外は製造例1と同様にして表1記載の実施例4のトナー用の結着樹脂No. 4を得た。

【0039】結着樹脂の製造例5

重合開始剤をV59を10重量部とした以外は製造例1と同様にして表1記載の実施例5のトナー用の結着樹脂No. 5を得た。

【0040】結着樹脂の製造例6

重合開始剤をV65を1重量部、V70を1重量部を混合した混合物とした以外は製造例1と同様にして表1記載の実施例6のトナー用の結着樹脂No. 6を得た。

【0041】結着樹脂の製造例7

重合開始剤をV65を8重量部とし、重合開始温度を40℃とし、1時間当たり4℃昇温させながら12時間重合反応を行った以外は製造例1と同様にして表1記載の比較例1のトナー用の結着樹脂No. 7を得た。

【0042】結着樹脂の製造例8

重合開始剤をV59を2重量部、V70を2重量部を混合した混合物とした以外は製造例1と同様にして表1記載の比較例2のトナー用の結着樹脂No. 8を得た。

【0043】結着樹脂の製造例9

重合開始剤をV-59を3重量部、V-65を3重量部、V-70を3重量部を混合した混合物とした以外は製造例1と同様にして表1記載の比較例3のトナー用の結着樹脂No. 9を得た。

【0044】結着樹脂の製造例10

重合開始剤をV-70を3重量部とした以外は製造例1と同様にして表1記載の比較例4のトナー用の結着樹脂No. 10を得た。

【0045】結着樹脂の製造例11

重合開始剤をV-65を9重量部とした以外は製造例1と同様にして表1記載の比較例5のトナー用の結着樹脂No. 11を得た。

【0046】結着樹脂の製造例12

重合開始剤をV-65を3重量部、V-70を1重量部を混合した混合物とし、重合時間を14時間とした以外は製造例1と同様にして表1記載の比較例6のトナー用の結着樹脂No. 12を得た。

【0047】結着樹脂の製造例13

結着樹脂の製造例2と同じ製法で、表1記載の比較例7及び8のトナー用の結着樹脂No. 13を得た。

【0048】実施例1

結着樹脂No. 1に、電荷制御材として4級アンモニウム塩化合物(P-51、オリエント化学製)3重量部、着色剤としてのシアン顔料(PB15-3、チバガイキ製)4重量部、及び離型剤としてポリエチレンワックス(155マイクロワックス、日本石油製)5重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、2軸押出機で熔融混練してトナー用樹脂組成物を調製した。得られたトナー用樹脂組成物を気流式粉碎機で微粉碎し、風力分級機で分級処理し、体積基準での平均粒径が8μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子100重量部に対して、表面処理剤としての疎水性シリカ(TG820、キャボット社製)を0.5重量部、酸化チタン(EC-100T、チタン工業製)を0.8重量%を添加し、ヘンシェルミキサーで高攪拌混合してトナーとした。そしてこのトナーをシリコン樹脂で表面被覆した平均粒径80μmのフェライトキャリア(EF-60B、パウダーテック社製)にトナー濃度が5重量%となるように配合し、均一に攪拌混合して二成分系現像剤とした。なお、得られたトナーの分子量分布は後述する表1に記載する。

【0049】上記実施例1の現像剤についてカラープリンタLS-8000C(京セラ株式会社製)の改造機(本発明のトナーを用い、定着温度は制御用EP-ROMの内容を変更して評価)を用いて画像形成を行い、定着温度を140℃としたときの光沢度、紙の巻き付き及びオフセット、定着温度を200℃としたときの光沢度、紙の巻き付き及びオフセットについて評価した。

【0050】上述の結着樹脂No. 2~No. 13を用いて結着樹脂No. 1を用いた実施例1と同様にして(ただし、ポリエチレンワックスの種類のみ下記のように変更した)実施例2~6及び比較例1~8のトナーを作製した後、実施例1と同様に二成分現像剤化し、実施例1と同様にカラープリンタLS-8000C(京セラ株式会社製)の改造機を用いて画像形成を行い、定着温度を140℃としたときの光沢度、紙の巻き付き及びオフセット、定着温度を200℃としたときの光沢度、紙の巻き付き及びオフセットについて評価した。

【0051】各実施例及び比較例のトナーの製造時に用いたポリエチレンワックスの種類は、実施例2及び比較例4がPE20、加藤洋行社製、実施例3及び実施例5がC60、加藤洋行社製、実施例4がHi-Mic-1070、日本精細社製、比較例2がポリワックス1000、東洋ベトロライト社製、比較例3がポリワックス655、東洋ベトロライト社製、比較例5がPOLYCOAT-3030、日本精細社製、比較例6がベトライトC9500、東洋ベトロライト社製、比較例7がセラマー5005、東洋ベトロライト社製、比較例8がセシ

レンワックス140、加藤洋行社製である。

【0052】DSC曲線における吸熱ピークがワックスによるものかどうかを確認するために、トナーとワックスを添加しないトナーとワックス単体を測定結果を比較し、当該吸熱ピークがワックスによるものと判断した。

【0053】各実施例及び比較例でなお、得られたトナーの分子量分布、トナーの軟化点及び離型剤に相当する昇温時の吸熱ピーク温度は後述する表1に記載する

【0054】上記実施例及び比較例の評価基準は次のようである。

(画像の光沢度) 本発明の中光沢画像は7~20の光沢度とし、定着温度が140℃と180℃での光沢度を測定した。測定にはA4サイズ用紙(富士ゼロックス社製、C2紙、70g紙)を用い短辺を搬送方向とした。測定に用いた画像は用紙の短辺の中点を結ぶ線上に3×3cmのベタ画像を3個、その中心が線上になるように配置し、また中央のベタ画像はその中心を用紙の中心と合わせ、画像の中心間の間隔は10cmとした。ベタ画像のトナー量は0.7mg/cm²であった。測定は1個のベタ画像に関して3箇所行い、5枚のベタ画像部の平均値を光沢度とした。どちらの温度とも7~20に入っていた場合は○、一方で入っていなかった場合は×とした。光沢度はベタ画像部をグロスメータ(日本電色製PG-1M)を用い、JIS-Z8741 60度鏡面光沢度測定法に準じて、入射角60度で測定する。ま*

また、

(オフセット) 定着温度を140℃と180℃として画像形成を行い、それぞれについて定着ローラにトナーが付着していたかどうかを確認し、オフセットが発生しなかった場合を○、発生した場合を×とした。140℃でのオフセットをコールドオフセットとし、180℃でのオフセットをホットオフセットとした。オフセットの測定にはA4サイズ用紙(富士ゼロックス社製、C2紙、70g紙)を用い短辺を搬送方向とした。測定に用いた画像は用紙の長辺の中点を結ぶ線上に3×3cmのベタ画像を3個、その中心が線上となるように配置し、また、中央のベタ画像はその中心を用紙の中心と合わせ、画像の中心間の間隔は7cmとした。ベタ画像のトナー量は0.7mg/cm²であった。

(紙の巻き付き) ベタ画像を紙面一面(但し、マージンを4mmとっている)に定着させる。定着温度を140℃と200℃に設定した場合で行った。測定にはA4サイズ用紙(L紙、富士ゼロックス社製、64g紙)を用い、用紙の短辺を搬送方向とした。ベタ単位面積当たりのトナー量が1.8mg/cm²以上で定着ローラへの紙の巻き付きが発生しない場合を○、1.5mg/cm²以上1.8mg/cm²未満で巻き付きが発生した場合を△、1.2mg/cm²未満で巻き付きが発生した場合を×とした。

【0055】結果を表1に示す。

【表1】

	Mw/Mn	主成分の ピーク分子量	1×10 ⁵ 以下 の割合(%)	2×10 ⁵ 以上 の割合(%)	トナーの軟化 点Tm(℃)	離型剤のピーク 温度Wp(℃)	Tm-Wp (℃)	コールド オフセット	ホット オフセット	紙の巻き 付き	画像光沢
実施例1	2.8	1×10 ⁴	2.0	0.4	110	70	40	○	○	○	○
実施例2	8.9	2×10 ⁴	3.0	4.0	125	105	20	○	○	○	○
実施例3	8.7	1.8×10 ⁴	2.0	6.0	115	90	25	○	○	○	○
実施例4	14.1	5×10 ⁴	8.0	5.0	135	80	55	○	○	○	○
実施例5	7.1	7×10 ³	7.0	2.0	105	90	15	○	○	○	○
実施例6	6.0	9×10 ³	9.0	2.0	105	70	35	○	○	○	○
比較例1	1.5	1.5×10 ⁴	1.0	0.5	105	80	25	○	×	△	×
比較例2	16.1	3×10 ⁴	5.0	5.0	135	115	20	×	○	○	×
比較例3	9.5	5.5×10 ³	3.0	0.1	125	100	25	○	×	△	×
比較例4	8.9	5.5×10 ⁴	0.1	6.0	127	105	22	×	○	○	×
比較例5	8.0	1×10 ⁴	11.0	1.0	118	75	43	○	×	△	×
比較例6	7.7	4.5×10 ⁴	2.0	9.0	120	95	25	×	○	○	×
比較例7	8.9	2×10 ⁴	3.0	4.0	125	120	5	×	○	×	○
比較例8	8.9	2×10 ⁴	3.0	4.0	125	60	65	○	×	△	○

【0056】Mw/Mnが低いと、定着温度200℃の場合に光沢度が高くなりすぎ、ホットオフセットが発生するとともに許容できるレベルではあるが紙の巻き付きが発生する。Mw/Mnが高いと、定着温度が200℃の場合に光沢度が低くなりすぎ、コールドオフセットが発生。主成分のピーク分子量が8×10³より小さいと光沢度が高くなりすぎ、ホットオフセットが発生するとともに許容できるレベルではあるが紙の巻き付きが発生する。主成分のピーク分子量が5×10⁴より大きいと、光沢度が低くなりすぎ、コールドオフセットが発生する。分子量が1×10³以下の成分の全体に占める割合が10重量%を超えると、光沢度が高くなりすぎ、ホットオフセットが発生するとともに許容できるレベルで

はあるが紙の巻き付きが発生する。分子量が2×10⁵以上の成分の全体に占める割合が7重量%を超えると、光沢度が低くなりすぎ、コールドオフセットが発生する。Tm-Wpが10より小さいと、コールドオフセットが発生するとともに紙の巻き付きが発生する。Tm-Wpが60より大きいと、ホットオフセットが発生するとともに許容できるレベルではあるが紙の巻き付きが発生する。これに対し、本発明では定着温度が140℃と200℃という広い範囲で変更しても、中光沢画像(光沢度7~20)を得ることができ、しかもオフセットが発生しなかった。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のフルカラ

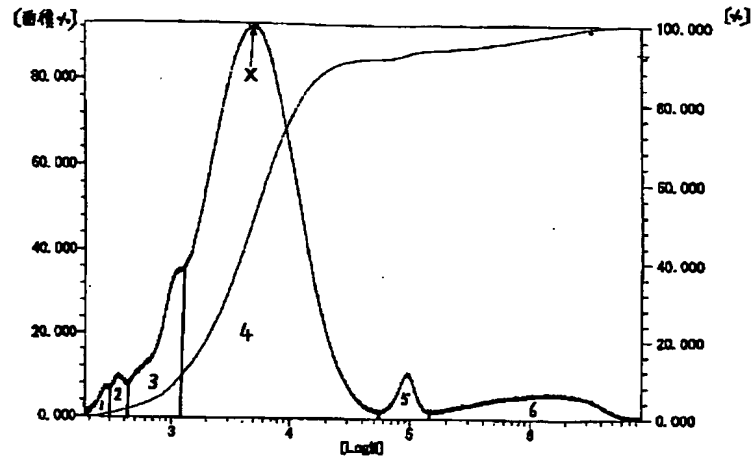
一用トナーを用いることによって、適度な光沢を得つ
つ、定着装置にオイル塗布を行わなくてもオフセット及
び紙の巻き付きが発生することがない画像を形成するこ
とができる。

*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る主成分のピークを説明するための
一例であるGPCにより測定された分子量分布図。

*

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-255612

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 2002-381090

(71)Applicant : KYOCERA MITA CORP

(22)Date of filing : 27.12.2002

(72)Inventor : MATSUOKA YOKO
TANIDA KEIICHI

(30)Priority

Priority number : 2001397082 Priority date : 27.12.2001 Priority country : JP

(54) FULL-COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a full-color toner having proper gloss and free from offset or winding of paper even when oil is not applied on a fixing device.

SOLUTION: The full-color toner using a styrene-acryl resin for a binder resin is characterized in that the molecular weight distribution of the toner measured by GPC shows at least one peak and a peak of the main component in the region from 6×10^3 to 6×10^4 molecular weight, the proportion of the component having $\leq 1 \times 10^3$ molecular weight in the whole toner is ≤ 10 wt.% and the proportion of the component having $\geq 2 \times 10^5$ molecular weight is ≤ 7 wt.%, the ratio M_w/M_n , wherein M_w is the weight average molecular weight and M_n is the number average molecular weight, satisfies $2 \leq M_w/M_n \leq 15$, and the softening point T_m ($^{\circ}\text{C}$) of the toner and the peak temperature W_p ($^{\circ}\text{C}$) of the endothermic peak corresponding to the release agent in the DSC curve of the toner during temperature ascent satisfy the relation of $10 \leq T_m - W_p \leq 60$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the toner for full color which has binding resin and a coloring agent at least In the molecular weight distribution (weighted mean) of the toner measured by GPC, using styrene-acrylic resin as binding resin Have at least one peak and it has the Maine peak to the field of molecular weight 6×10^3 to 6×10^4 . And the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 1×10^3 or less component is 10 or less % of the weight. When the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 2×10^5 or more components was 7 or less % of the weight, and weight average molecular weight is set to Mw and it sets number average molecular weight to Mn, With the DSC curve which the value of Mw/Mn is $2 \leq Mw/Mn \leq 15$, sets softening temperature of a toner to T_m (degree C), and is measured with the differential scanning calorimeter of a toner The toner for full color which will be characterized by being $10 \leq T_m - W_p \leq 60$ if peak temperature of the endoergic peak at the time of the temperature up equivalent to a release agent is set to W_p (degree C).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for full color using styrene-acrylic resin as binding resin in more detail about toners for full color, such as a xerography.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with the image formation equipment by xerographies, such as a copying machine and a printer, in addition to the monochrome image which used only the conventional black toner, yellow, a Magenta, and the color toner of cyanogen in three primary colors are used, and many full colour copying machines, full color printers, etc. which make variegated color reproduction possible are seen by piling up these colors toner and a black toner suitably further also in a commercial scene. There is much what has high glossiness with the full color image end loan created in the above-mentioned equipment.

[0003] Since thermal efficiency is high, and service temperature is comparatively low excellent in safety with 160-200 degrees C on the other hand and the miniaturization of equipment can be attained, the roller fixing method is widely adopted from the former in the image formation equipment ranging from the low-speed machine to a high-speed machine as an anchorage device. This roller fixing method carries out melting fixing of the toner on a transfer paper, while through and a transfer paper generally pass a top and a bottom fixing roller for a transfer paper between the heater built-in top and bottom fixing roller which carried out the pressure welding.

Glossiness changes with the above-mentioned fixing temperature.

[0004] Recently, in a business youth, while having not a high thing but the moderate gloss of glossiness as a full color image, the gloss image has been called for. The description of an inside gloss image has a legible alphabetic character, and they are ***** of an image, and the point of having glared and having stopped admiration. Moreover, a toner which can be established at lower fixing temperature from the request of reduction of energy etc. has also been desired.

[0005] Until now, in the toner for full color using polyester resin as binding resin, that from which a gloss image is obtained while describing above has been developed. On the other hand, producing the toner for full color as binding resin from a viewpoint of environmental stability or cost using styrene-acrylic resin is also considered (for example, patent reference 1).

[0006]

[Patent reference 1] JP,11-24307,A.

[0007] However, when the toner for full color is produced using the styrene-acrylic resin used conventionally, only low gloss can be acquired and the inside gloss image of a request is not obtained. Furthermore, the so-called offset that a toner adheres to a fixing roller will occur.

[0008] Moreover, the amount of oil applied to the heating roller of an anchorage device is reduced from points, such as badness of the retouch nature to the copy image by small, lightweight-izing, and oil spreading of equipment, or use of the so-called oilless anchorage device which does not apply oil to a heating roller at all is desired increasingly in recent years. When such an oilless anchorage device is used, as compared with the anchorage device which is carrying out oil spreading, it becomes easier to generate offset. Furthermore, since the separation (mold release) engine performance of a toner and a fixing roller worsens, the problem that paper will coil around a fixing roller is also generated.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in offering the toner for full color which coiling round of offset or paper does not generate even if it does not perform oil spreading to an anchorage device, this invention being made in view of such a conventional problem, and the purpose using styrene-acrylic resin as binding resin, and acquiring moderate gloss.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In the toner for full color which has binding resin and a coloring agent at least according to this invention In the molecular weight distribution (weighted mean) of the toner measured by GPC, using styrene-acrylic resin as binding resin Have at least one peak and it has the Maine peak to the field of molecular weight 6×10^3 to 6×10^4 . And the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 1×10^3 or less component is 10 or less % of the weight. When the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 2×10^5 or more components was 7 or less % of the weight, and weight average molecular weight is set to Mw and it sets number average molecular weight to Mn, With the DSC curve which the value of Mw/Mn is $2 \leq Mw/Mn \leq 15$, sets softening temperature of a toner to Tm (degree C), and is measured with the differential scanning calorimeter of a toner If peak temperature of the endoergic peak at the time of the temperature up equivalent to a release agent is set to Wp (degree C), the toner for full color characterized by being $10 \leq Tm - Wp \leq 60$ will be offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Only the image with low glossiness was obtained in the toner for full color which used the styrene-acrylic resin examined so far. On the other hand, in order to obtain a gloss image while being wished by the business youth, it is thought that the molecular weight of a toner is concerned greatly. Although it was thought that could the viscosity of a toner be lowered and an inside gloss image would be obtained when making molecular weight of a toner low, even if it only made molecular weight low, an inside gloss image could not be obtained, but, moreover, offset might occur. Moreover, even if it applied the property of the toner for full color which used polyester resin as binding resin which was able to obtain the gloss image in the former to styrene-

acrylic resin as it was, the same engine performance was not able to be obtained. And when oil spreading was not performed to an anchorage device, coiling round of the paper to offset or a fixing roller was not able to be prevented.

[0012] Then, the result of having repeated examination wholeheartedly as this invention person etc. can get an inside gloss image with the distribution degree and peak location in molecular weight distribution of a toner. A peak with the largest area exists in the specific range, and it is made specific distribution, such as whether the molecular weight distribution of a toner is broadcloth (what has the wide range molecular weight width of face in which a toner particle exists), or to be Sharp (what has the comparatively narrow molecular weight width of face in which a toner particle exists). Even when oil spreading was not performed to an anchorage device, obtaining an inside gloss image by using a specific release agent, it found out that the toner which coiling round of offset or paper does not generate could be obtained. And temperature width of face from which an image possible [fixing] and good is obtained was able to be made larger than before. Moreover, [0013] the correspondence in various machine specifications of was attained by these things Although the toner of this invention can be manufactured by the approach that the grinding classifying method, a melt-cooling-granulation method, the spray corning method, suspension, an emulsion-polymerization method, etc. are well-known in itself, the grinding classifying method can use it suitably from points, such as a manufacturing facility and productivity. By this grinding classifying method, after front-mixing toner constituents, such as magnetic powder, and a charge control agent, a release agent, by the Henschel mixer, a V shaped rotary mixer, etc. according to binding resin and a coloring agent, and the need, melting kneading is carried out using melting kneading equipments, such as a twin screw extruder. After cooling this melting kneading object, it considers as coarse grinding and the toner particle which pulverizes, classifies after that as occasion demands, and has predetermined particle size distribution. And the front face of this toner particle is processed by the finishing agent as occasion demands, and it considers as a toner. In order to obtain the image of high quality, as for the diameter of a volume centriole of said toner, it is desirable that it is the range of 5.0-12.0 micrometers.

[0014] Styrene-acrylic resin is used by the binding resin of this invention. As a monomer used as the base of styrene-acrylic resin For example, styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, p-t-butyl styrene, Styrene derivatives, such as p-KURORU styrene and hydroxystyrene; A methacrylic acid, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, methoxy ethyl (meta) acrylate, Propoxy ethyl (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, Ethoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Acrylonitrile, acrylamide (meta), N-methylol (meta) acrylamide, (Meta) Acrylic ester (meta), such as ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, and trimethyloethane tri(metha)acrylate, can be mentioned.

[0015] The polymerization of the mixture of the various above-mentioned monomers can be carried out by the approach of arbitration, such as solution polymerization, a bulk polymerization, an emulsion polymerization, and a suspension polymerization, and it can be used as the binding resin used by this invention. On the occasion of this polymerization, well-known polymerization initiators, such as - azobis-2,4-dimethylvaleronitrile, and acetyl-peroxide, peroxidation decanoyl, lauroyl peroxide, benzoyl-peroxide, azobisisobutyronitril, 2, and 2', 2'-azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, can be used as a polymerization initiator which can be used. As for these polymerization initiators, it is desirable to use it in 0.1 - 15% of the weight of the range to monomer AUW.

[0016] In this invention, using GPC (gel permeation chromatography), the molecular weight distribution of a toner are the following, and are made and measured. Moreover, the GPC equipment used for measurement is TOSOH HLC-8220GPC, and a column is TOSOH TFKgel. GMHxl (two reams) is used. Toner 100mg and THF(tetrahydrofuran)20ml are mixed, and it stirs with a ball mill etc. until it dissolves in homogeneity. Then, let the supernatant separated with the centrifugal separation vessel be the sample of GPC. The toner concentration in a sample has desirable ml in 1-10mg /.

[0017] After stabilizing the column of GPC equipment at 40 degrees C by using THF as a solvent in measurement, at this temperature, in a column, about 100microl (concentration of 2mg/ml) impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and they are measured by the rate of flow 1ml/m. The molecular weight distribution which a sample has is computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and the number of counts which were created using several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. As a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, the polystyrene of molecular weight 500-1 million etc. can be used, for example. The polymer system column of a styrene-divinylbenzene system etc. can be used as a column.

[0018] The peak in this invention is the maximal value or a shoulder. Here, the peak of the principal component in this invention is explained using drawing 1. Drawing 1 is an example of a molecular-weight-distribution Fig. measured by GPC. A straight line is drawn downward from the minimal value and the shoulder of the curve in this molecular-weight-distribution Fig. Let the part between such straight lines and straight lines be a peak area or the area of a shoulder. In drawing 1, the part of the figure of 1-6 is each peak area or the area of a shoulder. In this invention, the peak of a thing with this largest area was made into the peak of a principal component. That is, in drawing 1, the peak X in 4 turns into a peak of a principal component. This example is the instantiation for the explanation about a peak, and the molecular weight of the peak of 4 is about 4000, and does not correspond to the claim of this invention.

[0019] If the peak of a principal component exists in a macromolecule field not much, when fixing temperature is low, adhesion force will become weaker with the toner into which the toner stopped being able to melt easily and melted, and the toner which did not melt, and the so-called cold offset will occur. Moreover, since elasticity is strong, the front face of a fixing image will become coarse, and the glossiness of an image will become low. On the contrary, if the peak of a principal component exists in a low-molecular field not much, when fixing temperature is high, the elasticity of a toner will become weak, the adhesion force between toners will become weaker, and the so-called hot offset will occur. Moreover, if the elasticity of a toner becomes weak, at the time of fixing, a toner becomes a fixing roller that it is easier to be crushed, the front face of a fixing image becomes smooth, and the glossiness of an image will become high too much.

[0020] moreover — ***** the molecule field where the peak of a principal component exists is located in the suitable range — so much — coming out — fixing temperature cannot extend the range which is not offset at an elevated temperature or low temperature, either, obtaining an inside gloss image. If not much many toner particles exist in a low-molecular field or a macromolecule field rather than it even if the peak of a principal component exists in a suitable molecule field, fixing temperature will stop easily being able to melt also at low temperature or an elevated temperature, it becomes easy to generate offset, and the temperature width of face which can be established will become narrow. The artificers who acquired the above standpoints have at least one peak, as a result of repeating an experiment. A toner has the peak of a principal component to the field of molecular weight 6×10^3 to 6×10^4 . And the rate that

molecular weight occupies to the whole toner of 1×10^3 or less component is 10 or less % of the weight. When the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 2×10^5 or more components was 7 or less % of the weight, and weight average molecular weight is set to M_w and it sets number average molecular weight to M_n , When the value of M_w/M_n set to $2 \leq M_w/M_n \leq 15$ and a release agent which is mentioned later was used, the temperature width of face which can be established for desired was able to be obtained, obtaining an inside gloss image.

[0021] When the peak of the principal component of a toner is in a field lower than the field of molecular weight 6×10^3 to 6×10^4 , glossiness becomes high too much or hot offset occurs. If the peak of the principal component of a toner is in a field higher than the field of molecular weight 6×10^3 to 6×10^4 , glossiness will become low too much or cold offset will occur. If the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 1×10^3 or less component exceeds 10 % of the weight, hot offset will occur, and if the rate that molecular weight occupies to the whole toner of 2×10^5 or more components exceeds 7 % of the weight, cold offset will occur. Moreover, if the value of M_w/M_n is smaller than 2, hot offset will occur. If the value of M_w/M_n is larger than 15, cold offset will occur.

[0022] The molecular weight distribution of the toner in this invention can adjust the molecular weight distribution of the styrene-acrylic resin as binding resin with the molecular weight of a basic monomer, or is the phase of melting kneading of the phase which produces a toner, and can acquire it by adjusting temperature and kneading conditions etc.

[0023] The binding resin to be used has the desirable thing of the range whose glass transition temperature is 55–65 degrees C. When there is a possibility of solidifying within a developer or a toner cartridge when glass transition temperature is less than 55 degrees C and it exceeds 65 degrees C of another side, it is because a toner may not fully be fixed to transferred objects, such as paper.

[0024] The following release agent is used in this invention. Aliphatic hydrocarbon system waxes, such as a well-known wax, for example, paraffin wax, a petroleum system wax, polyethylene wax, a polypropylene wax, and oxidization polyethylene wax, a montan wax and carnauba wax, beeswax, wax, etc. are used conventionally. If these release agents set softening temperature of a toner to T_m (degree C) and peak temperature of the endoergic peak at the time of the temperature up which is the DSC curve measured with the differential scanning calorimeter of a toner, and is equivalent to a release agent is set to W_p (degree C), they need making it contain so that $10 \leq T_m - W_p \leq 60$ may be filled. In the case of the anchorage device which does not reduce the amount of oil or does not apply oil at all, the release agent in a toner makes exudation and a mold-release characteristic good between a fixing roller and a toner layer.

[0025] If $T_m - W_p$ is smaller than 10 degrees C, a toner will fuse in front, it will adhere to a fixing roller, and a good mold-release characteristic will not be acquired rather than a release agent begins to melt. Furthermore, an image front face is harmed for turbulence gloss, or offset occurs. Naturally, also when the peak temperature of a release agent is larger than the melting point of a toner, the same problem occurs more notably. If $T_m - W_p$ is larger than 60 degrees C, the mold-release characteristic in the temperature which it is too early that a release agent begins to melt, and a toner fuses will fall. This becomes easy to generate hot offset. It has [these release agents] the desirable melting point 50 thru/or that they are 70 thru/or especially 120 degrees C 140 degrees C. Moreover, as for the content of these release agents, it is usually desirable especially per binding resinous principle 100 weight section, 1 or 20 weight sections, and that they are 3 thru/or 10 weight sections.

[0026] In the DSC measurement in this invention, DSC2920MDSC by TA instrument company is used. A measuring method is performed according to ASTM D 3418-82. After it carries out the temperature up of the DSC curve used for this invention once and it takes last hysteresis, it is lowered by 10 degrees C in temperature rate / min, and the DSC curve measured at the time of the 2nd temperature up is used for it.

[0027] By this invention, coiling round of offset and paper is prevented effectively as mentioned above, obtaining an inside gloss image by using specific styrene-acrylic resin and a specific release agent.

[0028] As a coloring agent made to contain in binding resin, there are the following, for example.

The coloring agent for black toners: Carbon black, acetylene black, lamp black, aniline black, etc.

Coloring agent for yellow toners : C. I. pigment yellow 1, the C.I. pigment yellow 5, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 15, the C.I. pigment yellow 17, the C.I. pigment yellow 180, C.I. pigment yellow 74, C. — azo pigment; Synthetic Ochre of I. pigment yellow 4, the C.I. pigment yellow 81, the C.I. pigment yellow 97, and C.I. pigment yellow 93 grade — Inorganic system pigment [, such as ochre,]; C. Nitro dye [of I. acid yellow 1 grade]; C. Oil color of I. solvent yellow 2, the C.I. solvent yellow 6, the C.I. solvent yellow 14, the C.I. solvent yellow 15, the C.I. solvent yellow 19, and C.I. solvent yellow 21 grade etc.

The coloring agent for Magenta toners: The C.I. pigment red 49, the C.I. pigment red 57, the C.I. pigment red 81, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 184, the C.I. pigment red 238, the C.I. solven tread 19, the C.I. solven tread 49, the C.I. solven tread 52, the C.I. BASIC red 10, C.I. De Dis parsing red 15 grade.

The coloring agent for cyanogen toners: The C.I. pigment blue 15, the C.I. pigment blue 16, the C.I. solvent blue 55, the C.I. solvent blue 70, the C.I. direct blue 25, C.I. direct blue 86 grade.

The coloring agent mentioned above is used in the amount of per fixing resin 100 weight section, 2 or 20 weight sections especially 4 thru/or 15 weight sections.

[0029] Moreover, a charge control agent can be made to contain if needed. A well-known charge control agent can be used as a charge control agent until now, for example, as a positive triboelectric charging charge control agent, the Nigrosine color, a fatty-acid denaturation Nigrosine color, a carboxyl group content fatty-acid denaturation Nigrosine color, quarternary ammonium salt, an amine system compound, an organometallic compound, etc. can be used, and the metal complex of hydroxy acid, the metal complex of an azo compound, metal complex dye, salicylic acid derivatives, etc. can be used as a negative triboelectric charging charge control agent.

[0030] Moreover, a release agent can be made to contain if needed. As a release agent, **, such as aliphatic hydrocarbon system waxes, such as a well-known wax, for example, paraffin wax, a petroleum system wax, polyethylene wax, a polypropylene wax, and oxidization polyethylene wax, a montan wax and carnauba wax, beeswax, and wax, are used conventionally. It has [these release agents] the desirable melting point 50 thru/or that they are 70 thru/or especially 120 degrees C 140 degrees C. Moreover, as for the content of these release agents, it is usually desirable especially per binding resinous principle 100 weight section, 1 or 20 weight sections, and that they are 3 thru/or 10 weight sections.

[0031] Moreover, a finishing agent can be used if needed. In order to adjust the electrification controllability of a toner, a fluidity, etc. as a finishing agent — a silica, an alumina, titanium oxide, a zinc oxide, magnesium oxide, a calcium carbonate, etc. — less — fatty-acid metal salts [, such as organic impalpable powder; zinc stearate,], such as sublety powder; polymethylmethacrylate, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used together. The addition of a finishing agent has the desirable range of per [toner particle] 0.1 – 2.0wt%. Mixing with a finishing agent and a toner particle concerned can be performed using a Henschel

mixer, a V shaped rotary mixer, a TABURA mixer, high BURITAIZA, etc.

[0032] The toner of this invention can be used as an one component system developer or a binary system developer. There is no limitation in the carrier used when using as a binary system developer. For example, magnetic-substance metals and those alloys, such as iron, nickel, and cobalt, Or the alloys containing rare earth, hematite, magnetite, a manganese-zinc system ferrite, A nickel-zinc system ferrite, a manganese-magnesium system ferrite, What carried out resin covering of the front face of the magnetic-substance particle which manufactured magnetic-substance ingredients, such as iron system oxides, such as soft ferrites, such as a lithium system ferrite, and a copper-zinc system ferrite, and those mixture, by performing sintering, atomization, etc., and the magnetic-substance particle concerned can be used.

[0033] Generally the particle diameter of a carrier is expressed with the particle size by the electron microscopic method, and its 40-150-micrometer thing is especially desirable 30-200 micrometers. Moreover, although the apparent density of a carrier is different with a presentation, a surface structure, etc. of the magnetic substance when making a magnetic material into a subject, generally its range of 2.4 - 3.0 g/cm³ is desirable.

[0034] When the value measured with 60 angles of visibility, using a gloss meter (Nippon Denshoku PG- 1 M) as a gloss image while being able to set to this invention is made into glossiness, 7-20 are desired.

[0035]

[Example] V-65 (2 and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile) --) which is a polymerization initiator about the monomer solution which consists of the example of manufacture 1 styrene 70 weight section of binding resin, and the butyl acrylate 30 weight section As the Wako Pure Chem 6 weight section and a solvent Into the solution containing the ** toluene 200 weight section (a capacitor is provided and toluene is flowed back), it applied for 3 hours and was dropped, and after carrying out a polymerization in the condition of having kept at 60 degrees C after dropping for 12 hours, vacuum distillation of the toluene was carried out, it was removed, and binding resin No.1 for the toners of the example 1 given in Table 1 was obtained.

[0036] While example of manufacture 2 polymerization initiator of binding resin was made into the V59(2 and 2'-azobis - (2-dimethylvaleronitrile), Wako Pure Chem make) 8 weight section, and polymerization initiation temperature is made into 40 degrees C and carried out 4-degree-C temperature up per hour, binding resin No.2 for the toners of the example 2 given in Table 1 were obtained like the example 1 of manufacture except having performed the polymerization reaction for 12 hours.

[0037] Binding resin No.3 for the toners of the example 3 given in Table 1 were obtained like the example 1 of manufacture except having made example of manufacture 3 polymerization initiator of binding resin into the V65(2 and 2'-azobis - (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), Wako Pure Chem make) 7 weight section.

[0038] Binding resin No.4 for the toners of the example 4 given in Table 1 were obtained like the example 1 of manufacture except having used example of manufacture 4 polymerization initiator of binding resin as the mixture which mixed 2 weight sections and the V70(2 and 2'-azobis - (2-dimethylvaleronitrile), Wako Pure Chem make) 2 weight section for V65.

[0039] Binding resin No.5 for the toners of the example 5 given in Table 1 were obtained like the example 1 of manufacture except having made V59 into 10 weight sections for example of manufacture 5 polymerization initiator of binding resin.

[0040] except for having considered as the mixture which mixed V65 for example of manufacture 6 polymerization initiator of binding resin, and mixed 1 weight section for 1 weight section and V70 -- the example 1 of manufacture -- the same -- carrying out -- binding resin No.6 for the toners of the example 6 given in Table 1 -- it obtained.

[0041] While V65 was made into 8 weight sections for example of manufacture 7 polymerization initiator of binding resin, and polymerization initiation temperature is made into 40 degrees C and carried out 4-degree-C temperature up per hour, binding resin No.7 for the toners of the example 1 of a comparison given in Table 1 were obtained like the example 1 of manufacture except having performed the polymerization reaction for 12 hours.

[0042] except for having considered as the mixture which mixed V59 for example of manufacture 8 polymerization initiator of binding resin, and mixed 2 weight sections for 2 weight sections and V70 -- the example 1 of manufacture -- the same -- carrying out -- binding resin No.8 for the toners of the example 2 of a comparison given in Table 1 -- it obtained.

[0043] except for having used example of manufacture 9 polymerization initiator of binding resin as the mixture which mixed 3 weight sections and V-65 for V-59, and mixed 3 weight sections for 3 weight sections and V-70 -- the example 1 of manufacture -- the same -- carrying out -- binding resin No.9 for the toners of the example 3 of a comparison given in Table 1 -- it obtained.

[0044] except for having made V-70 into 3 weight sections for example of manufacture 10 polymerization initiator of binding resin -- the example 1 of manufacture -- the same -- carrying out -- binding resin No.10 for the toners of the example 4 of a comparison given in Table 1 -- it obtained.

[0045] except for having made V-65 into 9 weight sections for example of manufacture 11 polymerization initiator of binding resin -- the example 1 of manufacture -- the same -- carrying out -- binding resin No.11 for the toners of the example 5 of a comparison given in Table 1 -- it obtained.

[0046] except for having considered as the mixture which mixed V-65 for example of manufacture 12 polymerization initiator of binding resin, and mixed 1 weight section for 3 weight sections and V-70, and having made polymerization time amount into 14 hours -- the example 1 of manufacture -- the same -- carrying out -- binding resin No.12 for the toners of the example 6 of a comparison given in Table 1 -- it obtained.

[0047] binding resin No.13 for the toners of the examples 7 and 8 of a comparison given in Table 1 at the same process as the example 2 of manufacture of the example of manufacture 13 binding resin of binding resin -- it obtained.

[0048] After mixing as a charge control material in the quarternary-ammonium-salt compound (P-51, product made from ORIENT chemistry) 3 weight section, and the cyanogen pigment (PB 15-3, product made from tiba GAIKI --) 4 weight section as a coloring agent and mixing the polyethylene wax (155 micro wax, Nippon Oil make) 5 weight section with a Henschel mixer as a release agent to example 1 binding resin No.1, melting kneading was carried out with the biaxial extruder, and the resin constituent for toners was prepared to it. The obtained resin constituent for toners was pulverized with the air-current type grinder, classification processing was carried out with the pneumatic elutriation machine, and the toner particle whose mean particle diameter in volume criteria is 8 micrometers was obtained. To this toner particle 100 weight section, the 0.5 weight section was added for the hydrophobic silica (TG820, Cabot Corp. make) as a finishing agent, 0.8 % of the weight was added for titanium oxide (EC-100T, Titan Kogyo make), high churning mixing was carried out with the Henschel mixer, and it considered as the toner. And it blended so that toner concentration might become a ferrite carrier (EF-60B, Powdertech make) with a mean particle diameter of 80 micrometers which carried out surface

coating of this toner with silicone resin with 5 % of the weight, and stirring mixing was carried out and it considered as the binary system developer at homogeneity. In addition, the molecular weight distribution of the obtained toner are indicated to Table 1 mentioned later.

[0049] Image formation was performed using the reconstruction machine (fixing temperature changes and evaluates the contents of EP-ROM for control using the toner of this invention) of color printer LS-8000C (KYOCERA CORP. make) about the developer of the above-mentioned example 1, and it evaluated about coiling round and offset of the glossiness when making coiling round of the glossiness when making fixing temperature into 140 degrees C and paper and offset, and fixing temperature into 200 degrees C, and paper.

[0050] It is made to be the same as that of the example 1 using binding resin No.1 using above-mentioned binding resin No.2-No.13 (however, as follows only the class of polyethylene wax). After producing the toner of the changed examples 2-6 and the examples 1-8 of a comparison, two-component-developer-ize like an example 1, and image formation is performed using the reconstruction machine of color printer LS-8000C (KYOCERA CORP. make) like an example 1. It evaluated about coiling round and offset of the glossiness when making coiling round of the glossiness when making fixing temperature into 140 degrees C and paper and offset, and fixing temperature into 200 degrees C, and paper.

[0051] The class of polyethylene wax used at the time of manufacture of the toner of each example and the example of a comparison C60, Kato traveling-abroad company make, and an example 4 Hi-Mic -1070, the Nippon Seiro Co., Ltd. make, [an example 2 and the example 4 of a comparison] [PE20, Kato traveling-abroad company make, an example 3, and an example 55] Made in [Oriental PETORO light company] Petra Ito C9500 and the example 7 of a comparison SERAMA -5005, [the example 2 of a comparison] [made in / Oriental PETORO light company / Pori Wacks 1000 and the example 3 of a comparison] [made in / Oriental PETORO light company / Pori Wacks 655 and the example 5 of a comparison] [POLYCOAT-3030, the Nippon Seiro Co., Ltd. make, and the example 6 of a comparison] Oriental PETORO light company make and the example 8 of a comparison are the SESHIREN wax 140 and Kato traveling-abroad company make.

[0052] In order to check whether it is what the endoergic peak in a DSC curve depends on a wax, the measurement result of a toner, the toner which does not add a wax, and wax ***** was compared, and it was judged as what the endoergic peak concerned depends on a wax.

[0053] The endoergic peak temperature at the time of the temperature up which is equivalent to the softening temperature and the release agent of the molecular weight distribution of the obtained toner and a toner in addition in each example and the example of a comparison is [0054] indicated to Table 1 mentioned later. The valuation basis of the above-mentioned example and the example of a comparison is as follows.

(Glossiness of an image) The inside gloss image of this invention was made into the glossiness of 7-20, and fixing temperature measured the glossiness in 140 degrees C and 180 degrees C. The shorter side was made into the conveyance direction at measurement using the form (the Fuji Xerox make, C2 paper, 70g paper) of A4 size. On the line which connects the middle point of the shorter side of a form, the image used for measurement has arranged the 3x3cm solid image so that three pieces and the core of those may become a line top, and together with the core of a form, as for the central solid image, spacing of the center to center of an image set the core to 10cm. The amount of toners of a solid image was 0.7 mg/cm². Three measurement was performed about one solid image, and the average of the solid image section of five sheets was made into glossiness. When which temperature was contained in 7-20 and O and one side were not contained, either, it considered as x. Glossiness uses a gloss meter (Nippon Denshoku PG- 1 M) for the solid image section, and is JIS-Z8741. According to a specular gloss measuring method, it measures by 60 incident angles 60 degrees. Moreover, it checked whether the toner had adhered fixing (offset) temperature to the fixing roller about each, and performed image formation as 140 degrees C and 180 degrees C, the case where offset did not occur was made as O, and the case where it generated was made into x. Offset at 140 degrees C was considered as cold offset, and offset at 180 degrees C was considered as hot offset. The shorter side was made into the conveyance direction at measurement of offset using the form (the Fuji Xerox make, C2 paper, 70g paper) of A4 size. On the line which connects the middle point of the long side of a form, the image used for measurement has arranged the 3x3cm solid image so that three pieces and the core of those may become a line top, and together with the core of a form, as for the central solid image, spacing of the center to center of an image set the core to 7cm. The amount of toners of a solid image was 0.7 mg/cm².

(Coiling round of paper) A solid image is fixed to the space whole surface (however, the margin is taken 4mm). Fixing temperature was performed by the case where it is set as 140 degrees C and 200 degrees C. The shorter side of a form was made into the conveyance direction at measurement using A4 size form (L paper, the product made from Fuji ZERROKUSU, 64g paper). The case where coiling round generated the case where coiling round generates the case where coiling round of the paper to a fixing roller does not occur [the amount of toners per solid unit area] in two or more 1.8 mg/cm, in O and less than two two or more 1.5 mg/cm1.8 mg/cm, in ** and less than two 1.2 mg/cm was made into x.

[0055] A result is shown in Table 1.

[Table 1]

	Mw/Mn	主成分の ピーク分子重	1×10 ⁵ 以下 の割合 (%)	2×10 ⁵ 以上 の割合 (%)	トナーの酸化 点Tm(°C)	融点のピーク 温度Wp(°C)	Tm-Wp (°C)	コールド オフセット	ホットオ フセット	紙のひび け	白色劣化
実施例1	2.8	1X10 ⁴	2.0	0.4	110	70	40	O	O	O	O
実施例2	8.9	2X10 ⁴	3.0	4.0	125	105	20	O	O	O	O
実施例3	5.7	1.8X10 ⁴	2.0	5.0	115	90	25	O	O	O	O
実施例4	14.1	5X10 ⁴	8.0	5.0	135	80	55	O	O	O	O
実施例5	7.1	7X10 ³	7.0	2.0	105	90	15	O	O	O	O
実施例6	6.0	9X10 ³	9.0	2.0	105	70	35	O	O	O	O
比較例1	1.5	1.5X10 ⁴	1.0	0.5	105	80	25	O	X	Δ	X
比較例2	15.1	3X10 ⁴	5.0	5.0	135	115	20	X	O	O	X
比較例3	9.5	5.5X10 ³	3.0	0.1	125	100	25	O	X	Δ	X
比較例4	8.9	6.5X10 ⁴	0.1	5.0	127	105	22	X	O	O	X
比較例5	8.0	1X10 ⁴	11.0	1.0	118	75	43	O	X	Δ	X
比較例6	7.7	4.5X10 ⁴	2.0	9.0	120	95	25	X	O	O	X
比較例7	8.9	2X10 ⁴	3.0	4.0	125	120	5	X	O	X	O
比較例8	8.9	2X10 ⁵	3.0	4.0	125	60	65	O	X	Δ	O

[0056] If Mw/Mn is low, although it is level permissible while glossiness becomes high too much and hot offset occurs when it is the fixing temperature of 200 degrees C, coiling round of paper will occur. If Mw/Mn is high, when fixing temperature is 200 degrees C, glossiness will become low too much, and cold offset will occur. Although it is level permissible while glossiness becomes high too much and hot offset occurs when the peak molecular weight of a principal component is smaller than 8×10^3 , coiling round of paper occurs. If the peak molecular weight of a principal component is larger than 5×10^4 , glossiness will become low too much and cold offset will occur. If the rate that molecular weight occupies for the 1×10^3 or less whole component exceeds 10 % of the weight, glossiness becomes high too much, and although it is level permissible while hot offset occurs, coiling round of paper will occur. If the rate that molecular weight occupies for the 2×10^5 or more whole components exceeds 7 % of the weight, glossiness will become low too much and cold offset will occur. If Tm-Wp is smaller than 10, while cold offset occurs, coiling round of paper will occur. If Tm-Wp is larger than 60, although it is level permissible while hot offset occurs, coiling round of paper will occur. On the other hand, in this invention, even if fixing temperature changed in the large range of 140 degrees C and 200 degrees C, the inside gloss image (glossiness 7-20) could be obtained, and, moreover, offset did not occur.

[0057]

[Effect of the Invention] The image which offset and coiling round of paper do not generate even if it does not perform oil spreading to an anchorage device can be formed acquiring moderate gloss by using the toner for full color of this invention, as explained in full detail above.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The molecular-weight-distribution Fig. measured by GPC which is an example for explaining the peak of the principal component concerning this invention.

[Translation done.]

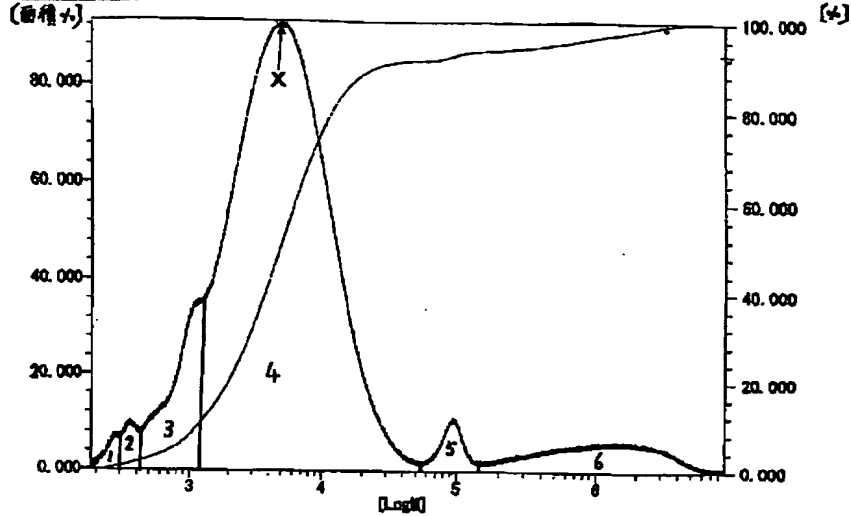
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]